

И. И. КУХТЕНКО и член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ЯДРЕ ТОЛУОЛА

Принципиально важный вопрос об обмене местами атомов водорода в пределах одной молекулы или между эквивалентными местами двух молекул до сих пор еще мало изучен. Такие перемещения доступны наблюдению лишь с помощью дейтерия в качестве изотопного индикатора. В наших предыдущих работах (1) было найдено, что при нагревании гидроксильный дейтерий одной молекулы фенола обменивается с водородом в *o*- или *n*-положениях другой молекулы фенола: $C_6H_5 \cdot OD = C_6H_4D \cdot OH$ (водородная перегруппировка). В работе одного из нас с Л. Л. Червяцовой и Г. П. Миклухиным (2) установлено отсутствие обмена атомов водорода и дейтерия между ядром толуола и его метильной группой при нагревании до 160°. В нескольких более ранних работах (3) были получены дейтеробензолы с разными положениями дейтерия в ядре. Специфичность их спектров указывала на отсутствие миграции дейтерия, однако лишь в условиях синтеза и очистки препарата при температуре не выше 80°. Аналогичные наблюдения, полученные в одной из недавних работ (4) при помощи инфракрасных спектров для разных дейтеротолуолов после стояния 24 часа и перегонки при 110°, были подвергнуты справедливой критике (5). Кроме того, не обнаруженные в этой работе перемещения дейтерия могли наступать при более высокой температуре.

В настоящей работе вопрос о подвижности водорода в ядре толуола исследован более прямым и надежным химическим путем и в гораздо более жестких условиях. Был получен монозамещенный в *o*-положении дейтеротолуол (*o-d*-толуол), который после предполагаемой перегруппировки бромировался. Смесь *o*- и *n*-бромтолуолов окислялась до бромбензойных кислот. После разделения последних в них определялось остаточное содержание дейтерия. Для получения *o-d_1*-толуола гриньяровская смесь, приготовленная постепенным добавлением 120 г *o*-бромтолуола (полученного из чистого *o*-толуидина) к 400 мл абсолютного эфира и 20 г магниевых стружек, обрабатывалась сначала 17 г тяжелой воды с 35% D, затем 15% соляной кислотой. Из отделенного эфирного слоя эфир отгонялся, остаток сушился над $CaCl_2$ и несколько раз перегонялся над натрием. Было получено 50 г продукта с т. кип. 109,8° (755 мм) и $n_D^{20} = 1,4961$. Для опытов он разбавлялся в несколько раз обыкновенным «легким» толуолом. Для бромирования 10 г толуола взбалтывалось в течение 10 час. с 500 мл 6% $NOBr$, полученного встряхиванием рассчитанных количеств брома и окиси ртути с ледяной водой. Полученная смесь бромтолуолов отделялась от водного слоя, сушилась над $CaCl_2$ и повторно перегонялась в пределах 180—183°. Выход 50%. Для окисления 6,5 г смеси бромизомеров кипятилось 10 час. с раствором 13 г перманганата в 215 мл воды. После фильтрования и отделения неокислившегося остатка добавлялась соляная кислота. При этом выпадала мало-растворимая *n*-бромбензойная кислота, содержавшая 39,4% брома. При дальнейшем выпаривании начинала выпадать гораздо более растворимая

o-бромбензойная кислота. Суммарный выход обеих был 45%. В предварительных опытах дальнейшая очистка обоих изомеров производилась путем повторной дробной кристаллизации из горячих растворов до тех пор, пока не достигались температуры плавления, близкие к указанным ниже. В окончательных опытах разделение было более тщательным (6). Смесь кислот кипятилась в течение 3 час. и фильтровалась. После повторения этой операции три раза остаток состоял из чистого *n*-изомера с т. пл. 252°. Для окончательной очистки *o*-бромбензойной кислоты она переводилась в бариевую соль, которая повторно перекристаллизовывалась сначала из воды, затем из спирта. В холодной воде соль *o*-кислоты в 27 раз более растворима, чем соль *n*-кислоты. Очищенная бариевая соль обрабатывалась соляной кислотой и полученная *o*-бромбензойная кислота сушилась и сублимировалась. Она имела т. пл. 148°. Содержание дейтерия в толуоле и его бромпроизводных находилось путем их сжигания над $\text{CuO} + \text{PbCrO}_4$ и определения плотности полученной воды флотационным методом с точностью до 5 γ.

Для опытов бралось по 10—12 г *o*-*d*₁-толуола. В предварительных менее тщательных опытах одна порция (оп. 2) нагревалась в запаянной ампуле 50 час. при 295°, а другая, контрольная (оп. 1), не подвергалась нагреванию. В окончательных опытах одна порция нагревалась 124 час. при 400° (оп. 4), другая 50 час. при 360° (оп. 5), а контрольная (оп. 3) также оставалась непрогретой. Дальнейшая обработка нагревавшихся и контрольных проб была одинаковой. После нагревания до 400° толуол не обнаруживал никаких признаков разложения и его физические константы не изменялись. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

| | Плотность воды в γ | | | | |
|---|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | оп. 1 | оп. 2 | оп. 3 | оп. 4 | оп. 5 |
| Исходный толуол | 395 | 1215 | 637 | 637 | 324 |
| Смесь бромтолуолов | 300 | 825 | 475 | 454 | — |
| <i>o</i> -бромбензойная кислота | 244 | 860 | 540 | 500 | 254 |
| <i>n</i> -бромбензойная кислота | 505 | 1586 | 1040 | 1010 | 519 |

Если весь дейтерий остается после нагревания в *o*-положении, то избыточные плотности воды от сжигания *o*-бромбензойной кислоты и *n*-бромбензойной кислоты должны отвечать отношению 1 : 2, так как бромирование в *o*-положении снимает половину дейтерия, а бромирование в *n*-положении не изменяет его содержания. Если дейтерий равномерно распределяется между *o*- и *n*-положениями, то это отношение равно 1 : 1, так как бромирование в обоих положениях снимает 1/3 дейтерия. Наконец, если дейтерий переходит в *m*-положение или в метильную группу, то отношение плотностей воды находится между указанными предельными значениями.

В предварительных опытах 1 и 2 было найдено для этого отношения 0,48 и 0,54, а в окончательных опытах 3, 4 и 5, соответственно 0,50; 0,52 и 0,49, откуда следует отсутствие перемещений дейтерия из *o*-положения ядра толуола. Дальнейшим подтверждением этого вывода служит сравнение избыточной плотности вод от сжигания бромбензойных кислот с вычисленной из плотности воды от исходного толуола. В последнем был 1 атом дейтерия на 8 атомов D + H, а в кислотах — на 5 их атомов. Поэтому избыточные плотности вод от сжигания *o*- и *n*-бромбензойных кислот должны быть равны 8/10 и 8/5 от избыточной плотности воды из толуола. В опытах 1 и 2 вычисленные таким путем значения на 8—22%

больше найденных. Этого несоответствия, вызванного, очевидно, экспериментальными ошибками предварительных опытов, уже нет в окончательных опытах 3, 4 и 5. Для них вычисляется 509 и 1018 γ и 259 и 518 γ , что лишь на 2—3% отличается от величин, приведенных в таблицах. Это соответствие также подтверждает, что исходный *o*-*d*₁-толуол действительно был монозамещенным и что при бромировании не образовалось заметных количеств дибромтолуолов.

Полученные результаты окончательно доказывают отсутствие перемещений атомов водорода в толуоле, затрагивающих *o*-положения, даже при нагревании в течение 5 дней при температуре, значительно превышающей критическую.

Отсутствие обмена атомов водорода между *o*-положением и метильной группой в толуоле было подтверждено прямым путем в специальных опытах. Контрольная проба *o*-*d*₁-толуола с избыточной плотностью воды 637 γ была превращена путем окисления в бензойную кислоту, которая дала воду с 847 γ (вычислено $637 \cdot \frac{8}{6} = 850 \gamma$). Другая порция его с плотностью воды 324 γ после нагревания 110 час. при 420° и окисления дала бензойную кислоту с плотностью воды 417 γ (вычислено 432 γ). В прошлых работах (2, 7) на основании аналогичных данных было показано отсутствие таутомерии толуола при 160°. Сейчас можно утверждать, что она не возникает даже при 420°.

Трудная задача определения пропорции *o*- и *n*-изомеров бромтолуола в их смеси может быть сравнительно просто решена изотопным методом. Если воды от сжигания исходного *o*-*d*₁-толуола и смеси бромтолуолов имели избыточную плотность a_0 и a , то, как ясно из предыдущего, $\frac{4}{7} a_0 x + \frac{8}{7} a_0 (1 - x) = a$, где x — доля *o*-бромтолуола в смеси. Из данных таблицы вычисляется:

| Опыт | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------|----|----|--------|--------|
| x | 67 | 80 | 70(68) | 75(71) |

В скобках приведена доля *o*-бромтолуола, найденная путем взвешивания разделенных изомеров бромбензойных кислот с учетом потерь от растворения. Таким образом, отношение обоих изомеров близко к 2:1, что отвечает статистическому распределению брома между двумя *o*-положениями и одним *n*-положением. Отсюда следует, что в условиях бромирования толуола бромноватистой кислотой не обнаруживается ясно выраженной разницы в лабильностях атомов водорода в обоих положениях.

Полученные в этой работе выводы об отсутствии перемещений атомов водорода в молекулах толуола, вероятно, можно распространить и на другие углеводороды. Введение сильно ориентирующих заместителей может делать такие перемещения возможными. Их исследование должно оказать существенную помощь в изучении зависимости между строением ароматических производных и подвижностью атомов водорода в них.

Поступило
5 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бродский, Г. П. Миклухин и др., ДАН, 62, 463 (1947); А. И. Бродский, И. И. Кухтенко, ЖФХ, 25, 920 (1951). ² А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, ДАН, 76, 843 (1951). ³ A. Klit, A. Landseth, Zs. phys. Chem., (A), 176, 65 (1936); N. Hezfeld, Ch. K. Ingold, H. G. Poole, J. Chem. Soc. London, 316, 299 (1946). ⁴ J. Turkevich, H. A. McKenzie et al., J. Am. Chem. Soc., 71, 4045 (1949); A. R. Choppin, C. H. Smith, *ibid.*, 70, 577 (1948). ⁵ G. van Duke Tiers, J. Chem. Phys., 19, 1072 (1951). ⁶ S. Coffey, J. Chem. Soc. London, 127, 1029 (1925). ⁷ Г. П. Миклухин, А. И. Бродский, ДАН, 53, 411 (1946); А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова, Г. П. Миклухин, ЖФХ, 24, 968 (1950).